

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

# BREVET D'INVENTION

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

P. V. n° 973.802

N° 1.396.077

SERVICE

Classification internationale :

C 01 b

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



Procédé de purification d'acide phosphorique.

Société dite : ISRAEL MINING INDUSTRIES - INSTITUTE FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT résidant en Israël.

Demandé le 8 mai 1964, à 16<sup>h</sup> 29<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 8 mars 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 16 de 1965.)

(2 demandes de brevets déposées aux États-Unis d'Amérique le 9 mai 1963, sous les n°s 279.156 et 279.182, aux noms de MM. Avraham Matitiahu BANIEL, Ruth BLUMBERG et Alexander ALON.)

La présente invention concerne un procédé de purification et de concentration d'acide phosphorique dit acide « voie humide », par extraction au moyen de solvants. Dans la présente description, on entend par acide phosphorique « voie humide », à la fois les mélanges de décomposition aqueux produits par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique sur le phosphate naturel brut du minerai, et l'acide phosphorique aqueux brut, parfois appelé « acide de filtration », qui est récupéré de la bouillie obtenue par décomposition du phosphate de la roche avec l'acide sulfurique.

L'acide phosphorique « voie humide » est normalement produit par décomposition du phosphate brut au moyen d'acide sulfurique. Cet acide contient une forte proportion d'impuretés diverses, lesquelles doivent être éliminées si l'acide est destiné à des utilisations qui nécessitent un haut degré de pureté. De même, pour de nombreux usages, l'acide phosphorique doit être plus concentré qu'il n'est à l'état brut initial. Des méthodes de purification de ce type d'acide phosphorique par extraction au moyen de solvants ont été déjà proposées dans la littérature mais elles n'ont pas été appliquées en pratique, en partie parce que les solvants indiqués n'étaient pas appropriés et en partie parce que les conditions optimum de l'extraction n'ont pas été éclaircies.

Pour un autre type d'acide phosphorique « voie humide » qui est produit par décomposition du phosphate de roche au moyen d'acide chlorhydrique aqueux, l'extraction avec des solvants a déjà été appliquée avec succès pour récupérer un acide phosphorique concentré de haute pureté à partir du mélange de décomposition aqueux. En particulier, deux types de solvants se sont révélés appropriés, à savoir :

a. Des alcools et des cétones aliphatiques inférieurs qui, dans les conditions de l'extraction, ne sont que partiellement miscibles à l'eau et exercent

un effet d'extraction préférentiel pour l'acide phosphorique;

b. Des amides de certains types qui sont décrits par exemple dans le brevet israélien n° 15.920 en date du 20 août 1961, dans le brevet anglais n° 953.166 en date du 8 août 1962 et dans le brevet allemand n° 1.161.865 en date du 20 août 1962.

Des phosphates de trialkyles ont également été proposés dans le même but.

La possibilité de faire passer par extraction l'acide phosphorique de la phase aqueuse dans le solvant dépend principalement du coefficient de partage de l'acide phosphorique entre la phase aqueuse et la phase du solvant et la valeur de ce coefficient dépend d'un certain nombre de variables, dont l'une est la teneur en  $P_2O_5$  de la phase aqueuse. Cette concentration de  $P_2O_5$  diminue naturellement au cours de l'opération d'extraction, laquelle ne peut donc être poursuivie d'une manière économique au-delà d'une certaine limite. La teneur initiale en  $P_2O_5$  du mélange d'acide phosphorique aqueux obtenu avec l'acide chlorhydrique est inférieure, et par conséquent moins favorable pour le coefficient de partage, à celle de l'acide phosphorique « voie humide » obtenu avec l'acide sulfurique. Ceci est dû au fait que la décomposition du phosphate peut être réalisée avec de l'acide sulfurique concentré, tandis que la concentration la plus élevée disponible de l'acide chlorhydrique aqueux est de l'ordre de 36 % et une quantité d'eau considérable se trouve ainsi introduite dans la liqueur. Ainsi, la liqueur de décomposition du phosphate produite avec l'acide chlorhydrique a rarement une teneur en  $P_2O_5$  supérieure à 136 g par litre environ, tandis que l'acide phosphorique « voie humide » obtenu avec l'acide sulfurique a très souvent une teneur en  $P_2O_5$  atteignant 350 g/litre à l'état brut, ou même une teneur plus élevée après avoir été concentré. Ceci est une des raisons pour lesquelles il serait intéressant d'appliquer

65.2191 0 73 282 3

Prix du fascicule : 2 francs

BEST AVAILABLE COPY

les techniques d'extraction par solvants également à l'acide phosphorique « voie humide » produit avec l'acide sulfurique, et il existe en outre des raisons d'un ordre plus économique, par exemple la facilité de se procurer respectivement l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sur le lieu où le phosphate doit être décomposé.

La présente invention est fondée sur l'observation nouvelle qu'un acide phosphorique de haute pureté peut être récupéré par extraction avec des solvants à partir d'un acide phosphorique « voie humide » produit par l'action de l'acide sulfurique, si l'extraction est réalisée en présence de chlorure de calcium dans la phase et d'acide chlorhydrique dans la phase aqueuse ou dans la phase du solvant, ou dans ces deux phases à la fois, si la teneur initiale en  $P_2O_5$  de la phase aqueuse n'est pas inférieure à 130 environ et pas supérieure à 450 g/litre environ, et en outre si la concentration minimum du chlorure de calcium est ajustée en fonction de la teneur en  $P_2O_5$ , à savoir si cette concentration n'est pas inférieure à 150 g/litre pour la teneur initiale la plus forte en  $P_2O_5$ , et si elle n'est pas inférieure à 250 g/litre pour la teneur initiale en  $P_2O_5$  la plus faible.

On peut obtenir de cette manière une récupération très efficace de  $P_2O_5$ , même si la teneur en  $P_2O_5$  de la phase aqueuse est initialement faible ou si cette teneur s'est abaissée au cours de l'extraction.

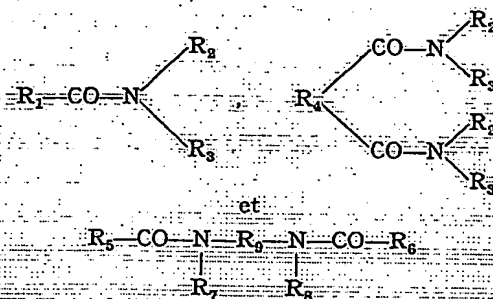
Dans le procédé selon cette invention, la présence de chlorure de calcium dans la phase aqueuse élève le coefficient de partage de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  entre le solvant et la phase aqueuse en faveur de la phase solvant pour des teneurs faibles ou moyennes en  $P_2O_5$  de la phase aqueuse, mais la présence du chlorure de calcium est défavorable au coefficient de partage aux très fortes teneurs en  $P_2O_5$  de la phase aqueuse. Le présent procédé n'est donc applicable d'une manière économique qu'entre certaines limites de la teneur en  $P_2O_5$  de la phase aqueuse, limites qui sont indiquées ci-dessus, et qui sont d'environ 130 à 450 g/litre.

Dans le procédé selon l'invention, la proportion nécessaire de chlorure de calcium dans la phase aqueuse est inversement proportionnelle à la teneur initiale en  $P_2O_5$  de cette phase.

La quantité d'acide chlorhydrique devant être présente au cours de l'extraction est avantageusement de l'ordre de 30 à 70 g de HCl par litre de phase aqueuse, pour 150 g de  $CaCl_2$ .

Les solvants pouvant être avantageusement utilisés dans le procédé selon l'invention sont essentiellement les mêmes que ceux qui ont été indiqués plus haut, à savoir des cétones et des alcools aliphatiques inférieurs qui, dans les conditions de l'extraction, ont une miscibilité limitée avec l'eau, en particulier ceux ayant de 4 à 6 atomes de carbone comme par exemple la cyclohexanone, le butanol, l'alcool amylique, l'alcool isoamylique, ainsi que des phosphates de trialkyles ayant de 2

à 8 atomes de carbone dans chacun des groupes alkyles; par exemple le phosphate de tributyle, et des amides de formules générales:



formules dans lesquelles  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  et  $R_8$  représentent l'hydrogène ou des restes d'hydrocarbures aliphatiques, ou bien  $R_2$  et  $R_3$  forment un hétérocycle avec l'atome d'azote auxquels ils sont liés, et  $R_6$  est un reste d'hydrocarbure aliphatique divalent.

De l'extrait dans le solvant séparé de la phase aqueuse, l'acide phosphorique peut ensuite être récupéré d'une manière quelconque appropriée, par exemple par élimination du solvant par distillation ou par contre-extraction à l'eau, puis élimination de l'acide chlorhydrique par distillation.

L'acide phosphorique ainsi récupéré de l'extrait est pratiquement exempt de toutes les impuretés contenues dans la phase aqueuse à partir de laquelle il a été obtenu et en outre, la distillation finale qui sert à éliminer l'acide chlorhydrique conduit à un acide phosphorique beaucoup plus concentré que celui qui se trouvait initialement dans la phase aqueuse. Les ions sulfate ne passent pas dans la phase du solvant.

Le procédé selon la présente invention peut être exécuté de diverses manières.

Dans un premier mode d'exécution de l'invention, l'acide phosphorique « voie humide » produit par l'action de l'acide sulfurique est mélangé avec la quantité calculée de chlorure de calcium puis le mélange est soumis à l'extraction au moyen d'un solvant. Comme cet acide phosphorique contient normalement une petite quantité d'acide sulfurique libre, au moins une partie de la quantité chlorhydrique nécessaire est ordinairement produite directement par l'addition du chlorure de calcium.

Dans un autre mode d'exécution, le phosphate de roche est décomposé en partie avec de l'acide sulfurique et en partie avec de l'acide chlorhydrique, et on produit ainsi une liqueur de décomposition mixte contenant la proportion voulue de  $P_2O_5$  et les quantités requises de chlorure de calcium et d'acide chlorhydrique libre, liqueur mixte qui est soumise à l'extraction avec le solvant. Les proportions relatives d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique à utiliser pour la décomposition du phosphate seront déterminées en fonction de la composition du phosphate à traiter et de la composition

désirée pour la liqueur mixte. Par exemple, 75 à 25 équivalents % de la quantité totale d'acide nécessaire pour effectuer la décomposition peuvent être constitués par l'acide sulfurique et 25 à 75 équivalents % par l'acide chlorhydrique.

Ce second mode d'exécution peut également être réalisé de différente manière. On peut par exemple décomposer séparément des charges de phosphate brut au moyen d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique respectivement et réunir les liqueurs de décomposition, ou bien au contraire faire réagir la même charge de phosphate avec à la fois l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, soit simultanément, soit successivement.

Le tableau ci-dessous groupe les résultats d'un certain nombre de mesures, qui montrent l'influence de la présence du chlorure de calcium sur le coefficient de partage de l'acide phosphorique,  $H_3PO_4$ , phase organique pour diverses teneurs en  $H_3PO_4$ , phase aqueuse de l'acide phosphorique « voie humide ».

TABLEAU

Essai n°	Mélange soumis à l'extraction		Coefficient de partage
	$H_3PO_4$	$CaCl_2$	
	% en poids	% en poids	
1	62,9	0,0	0,68
2	63,2	2,2	0,48
3	48,0	0,0	0,41
4	48,9	9,7	0,37
5	35,0	0,0	0,21
6	36,0	14,7	0,37
7	34,0	4,6	0,23
8	25,6	0,0	0,08
9	25,6	13,1	0,29

Les deux essais nos 1 et 2, de même que les essais 3 et 4, montrent qu'au-dessus d'une teneur en  $H_3PO_4$  d'environ 49 %, l'addition de chlorure de calcium abaisse le coefficient de partage, tandis que dans un intervalle de teneurs plus bas, par exemple au voisinage de 35 à 36 % de  $H_3PO_4$ , l'addition de chlorure de calcium élève fortement le coefficient de partage mais la proportion de  $CaCl_2$  doit être assez forte, comme le mettent en évidence les essais 5, 6 et 7. Une comparaison entre les essais 7 et 9 montre qu'une plus basse concentration de  $H_3PO_4$  (essai 9) nécessite une plus forte addition de  $CaCl_2$  qu'une concentration plus élevée de  $H_3PO_4$  (essai 7) pour obtenir une valeur comparable du coefficient de partage.

Les exemples suivants servent uniquement à mieux décrire la présente invention mais ils ne limitent aucunement la portée de celle-ci. L'acide phosphorique « voie humide » utilisé dans les exemples 1 à 3 a été obtenu par décomposition du phosphate de roche au moyen de l'acide sulfurique et filtration de la bouillie de décomposition formée.

**Exemple 1.** — On dissout 28,8 kg de  $CaCl_2$  anhydre dans 100 kg d'un acide phosphorique « voie humide » contenant 23 % en poids de  $H_3PO_4$  et on envoie la solution, qui contient 169 g/litre de  $P_2O_5$  et 292 g/litre de  $CaCl_2$ , à un dispositif d'extraction de phosphate comprenant une série de mélangeurs-décanteurs, ou elle est mise en contact à contre-courant avec 151 kg d'alcool isoamylique aqueux contenant 7,5 kg de HCl. La phase solvant, qui contient de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  pratiquement pur et une certaine quantité de HCl, est séparée de la phase aqueuse puis lavée à contre-courant avec de l'eau qui retient les acides, et le solvant est recyclé. L'acide phosphorique aqueux est débarrassé de l'acide chlorhydrique qu'il contient et d'une partie de son eau par distillation. Il est alors très pur et sa teneur en  $H_3PO_4$  est d'environ 80 % en poids.

**Exemple 2.** — On dissout 30 kg de  $CaCl_2$  anhydre dans 100 kg d'acide phosphorique « voie humide » à 24,2 % en poids de  $H_3PO_4$  et on envoie la solution, qui contient 175 g/litre de  $P_2O_5$  et 300 g/litre de  $CaCl_2$ , à un appareil d'extraction de phosphate comprenant une série de mélangeurs-décanteurs, ou elle est mise en contact à contre-courant avec 250 kg de butanol aqueux contenant 15,8 kg de HCl. De l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  pratiquement pur ainsi qu'une petite quantité de HCl passent de la phase aqueuse dans la phase du solvant, laquelle est ensuite traitée de la manière décrite à l'exemple 1.

**Exemple 3.** — On mélange 26 kg d'acide phosphorique « voie humide », concentré à une teneur en  $H_3PO_4$  de 55 % en poids, avec 5,5 kg d'une saumure aqueuse de chlorure de calcium à 45 % en poids et on soumet le mélange à une extraction avec 51 kg d'alcool isoamylique mélangé avec 2 kg de HCl et 5 kg d'eau.

L'extrait dans le solvant, qui contient à peu près la totalité de l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  initialement présent dans la phase aqueuse, ainsi qu'une petite quantité de HCl, mais aucune des impuretés de l'acide phosphorique « voie humide », est ensuite soumis à une contre-extraction avec de l'eau, opération qui donne 33 kg d'une phase aqueuse contenant 13 kg de  $H_3PO_4$  et 2 kg de HCl. On soumet cet extrait aqueux à une distillation pour en éliminer la totalité de l'acide chlorhydrique et la majeure partie de l'eau, ce qui laisse un résidu constitué par de l'acide phosphorique pratiquement pur, à 90 % en poids.

Le solvant récupéré de la contre-extraction est rechargé en HCl puis il est recyclé dans une autre opération d'extraction d'acide phosphorique « voie humide ».

Le résidu aqueux de l'extraction au solvant contient du chlorure de calcium ainsi que les impuretés de l'acide phosphorique « voie humide » initial. Ce résidu aqueux est neutralisé avec du calcaire, ce qui précipite les impuretés métalliques et le fluorure dissous puis le mélange est filtré et le filtrat est



concentré par évaporation pour reformer une saumure à 45 % en poids de chlorure de calcium, laquelle est recyclée pour traiter une charge suivante d'acide phosphorique à extraire.

**Exemple 4.** — Dans un digesteur, on ajoute 254 kg d'acide chlorhydrique aqueux à 27 % en poids à 100 kg de phosphate naturel calciné à 35 % de  $P_2O_5$ . Le phosphate se dissout rapidement et après 30 minutes d'agitation, le mélange de réaction aqueux, qui représente 269 litres, contient 130 g de  $P_2O_5$  et 384 g de  $CaCl_2$  par litre.

Dans un digesteur séparé, on mélange 93,4 kg d'acide sulfurique à 97 % en poids de  $H_2SO_4$  avec 100 kg de phosphate naturel calciné contenant 35 % de  $P_2O_5$ , mis en suspension dans de l'eau de lavage recyclée, et on agite le mélange jusqu'à ce que la réaction soit à peu près totale. Le mélange de réaction aqueux obtenu a une teneur en  $P_2O_5$  de 30 % en poids.

On réunit les deux mélanges aqueux ci-dessus et on filtre puis on soumet le filtrat, qui contient 160 g de  $P_2O_5$  et 236 g de  $CaCl_2$  par litre, à une extraction à contre-courant avec 750 kg d'alcool isoamylique contenant 64 kg d'eau et 32 kg de HCl. La phase du solvant, contenant l'acide phosphorique pratiquement pur et une certaine quantité d'acide chlorhydrique, est séparée de la phase aqueuse contenant le chlorure de calcium et l'acide chlorhydrique et l'acide chlorhydrique est récupéré de la phase aqueuse par distillation.

A partir de l'extrait dans le solvant, l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  et l'acide chlorhydrique sont soumis à une contre-extraction dans de l'eau et le solvant est recyclé. L'extrait aqueux contient  $H_3PO_4$  dans une proportion de 250 g de  $P_2O_5$  par litre, un peu d'acide chlorhydrique et un peu de solvant résiduel. Les constituants de cet extrait sont séparés par distillation et évaporation et le résidu obtenu est constitué par de l'acide phosphorique très pur à 95 % en poids de  $H_3PO_4$ .

**Exemple 5.** — On ajoute 103 kg d'acide chlorhydrique aqueux à 32 % en poids de HCl à 100 kg phosphate naturel contenant environ 35 % de  $P_2O_5$ , on agite le mélange pendant 30 minutes puis on lui ajoute 47,8 kg d'acide sulfurique à 97 % en poids de  $H_2SO_4$  dilués avec 45 litres d'eau et on poursuit l'agitation pendant une heure. Le mélange de réaction aqueux est ensuite filtré.

Le filtrat, qui contient environ 217 g de  $P_2O_5$  par litre, est soumis à une extraction à contre-courant avec 300 kg de butanol contenant 32 kg de HCl et 32 kg d'eau et l'extrait est ensuite traité de la manière décrite dans l'exemple 4.

#### RÉSUMÉ

L'invention comprend notamment :

1° Un procédé de récupération d'acide phosphorique purifié et concentré par extraction au moyen de solvants, à partir d'acide phosphorique dit « voie humide » produit par la décomposition de phosphate naturel avec de l'acide sulfurique,

procédé selon lequel on effectue l'extraction au moyen d'un solvant qui, dans les conditions de l'extraction, n'est pas partiellement miscible à l'eau, à partir d'une phase aqueuse formée d'acide phosphorique « voie humide » contenant initialement de 130 à 450 g de  $P_2O_5$  par litre, de l'acide chlorhydrique libre et du chlorure de calcium à une concentration ajustée en fonction de la teneur en  $P_2O_5$ , à savoir à une concentration non inférieure à 110 g/litre pour la plus forte teneur initiale en  $P_2O_5$  et non inférieure à 250 g/litre pour la plus basse teneur initiale en  $P_2O_5$ .

2° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 1° présentant les particularités suivantes, prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. La teneur en acide chlorhydrique du système d'extraction correspond à 30 à 70 g de HCl par litre de la phase aqueuse pour 100 g de  $CaCl_2$  présent dans cette phase.

b. L'acide phosphorique « voie humide » produit avec de l'acide sulfurique est mélangé avec la quantité calculée de chlorure de calcium et le mélange est soumis à l'extraction au moyen de solvants.

c. Le phosphate naturel est décomposé en partie de l'acide sulfurique et en partie avec de l'acide chlorhydrique aqueux, on forme une liqueur de décomposition mixte contenant la proportion voulue de  $P_2O_5$  et les proportions requises de chlorure de calcium et d'acide chlorhydrique libre et on soumet cette liqueur mixte à l'extraction avec le solvant.

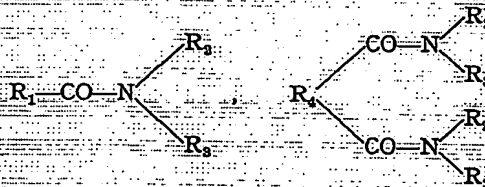
d. On décompose séparément des charges de phosphate naturel, respectivement avec de l'acide sulfurique et avec de l'acide chlorhydrique, on réunit les liqueurs de décomposition formées et on soumet le mélange à l'extraction avec le solvant.

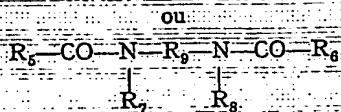
e. On fait réagir la même charge de phosphate naturel à la fois avec de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, soit simultanément soit successivement, et on soumet la liqueur de décomposition obtenue à l'extraction avec le solvant.

f. 75 à 25 équivalents % de la quantité totale d'acide nécessaire pour décomposer le phosphate sont constitués par l'acide sulfurique et 25 à 75 équivalents % par l'acide chlorhydrique.

g. Le solvant d'extraction est une cétone ou un alcool aliphatique de 4 à 6 atomes de carbone, ou un phosphate de trialkyle ayant 2 à 8 atomes de carbone dans chacun des groupes alkyles.

h. Le solvant d'extraction est un amide de formule générale :





dans lesquelles  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  et  $R_8$  désignent l'hydrogène ou des restes d'hydrocarbures aliphatiques, ou bien  $R_2$  et  $R_3$  forment un hétérocycle avec l'atome d'azote auxquels ils sont liés, et  $R_9$  est un reste d'hydrocarbure aliphatique divalent.

4. L'extrait dans le solvant est soumis à une contre-extraction avec de l'eau pour séparer du solvant l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique simultanément extrait, et l'acide chlorhydrique est éliminé de l'extrait aqueux par distillation.

Société dite :

ISRAEL MINING INDUSTRIES - INSTITUTE  
FOR RESEARCH AND DEVELOPMENT

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMBGAUD jeune)

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15<sup>e</sup>).